

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-058369

(43)Date of publication of application : 26.02.2004

---

(51)Int.Cl. B32B 27/28  
B32B 27/00  
G02B 5/30

---

(21)Application number : 2002-217951

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 26.07.2002

(72)Inventor : SHINOHARA NAOKI  
KUROSAKI KATSUHIRO  
NISHIMURA KOICHI

---

**(54) LAMINATED STRUCTURE AND RETARDATION FILM****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a laminated structure which has satisfactory surface smoothness, presentable appearance and significant interlaminar release strength and realizes an after-processing such as costretching without causing an interlaminar release, and a retardation film obtained by monoaxially stretching the laminated structure.

**SOLUTION:** The laminated structure has a layer(a layer C) comprising an ethylene-vinyl acetate copolymer with a melt flow rate of not more than 2 g/10 min. as measured at 190° C and a load of 21.18 N, formed between a layer(a layer A) comprising a polymer containing an alicyclic structure and a layer(a layer B) comprising at least one thermoplastic resin selected from the group consisting of a vinyl aromatic polymer, a polyolefin, a polyamide, a polyester and a polycarbonate. The laminated structure is monoaxially stretched.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 08.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-58369

(P2004-58369A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

B 3 2 B 27/28

B 3 2 B 27/00

G 0 2 B 5/30

F 1

B 3 2 B 27/28

B 3 2 B 27/00

G 0 2 B 5/30

1 0 1

A

テーマコード (参考)

2 H 0 4 9

4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-217951 (P2002-217951)

(22) 出願日 平成14年7月26日 (2002.7.26)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 篠原 尚樹

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

日本ゼオン株式会社内

(72) 発明者 黒崎 勝尋

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

日本ゼオン株式会社内

(72) 発明者 西村 浩一

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

日本ゼオン株式会社内

Fターム(参考) 2H049 BA06 BB43 BB44 BB45 BB48  
BC03 BC22

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層構造体及び位相差フィルム

(57) 【要約】

【課題】 表面平滑性と外観が良好であり、層間剥離強度が大きく、層間剥離を起こすことなく共延伸などの後加工が可能な積層構造体及び該積層構造体を一軸延伸してなる位相差フィルムを提供する。

【解決手段】 脂環式構造含有重合体からなる層 (A層) とビニル芳香族系重合体、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル及びポリカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも一種の熱可塑性樹脂からなる層 (B層) との層間に、温度190℃、荷重21.18Nで測定したメルトフローレートが2g/10分以下であるエチレン-酢酸ビニル共重合体からなる層 (C層) を有することを特徴とする積層構造体、並びに、該積層構造体を一軸延伸してなることを特徴とする位相差フィルム。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

脂環式構造含有重合体からなる層（Ａ層）とビニル芳香族系重合体、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル及びポリカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも一種の熱可塑性樹脂からなる層（Ｂ層）との層間に、温度 190℃、荷重 21.18N で測定したメルトフローレートが 2g/10 分以下であるエチレン-酢酸ビニル共重合体からなる層（Ｃ層）を有することを特徴とする積層構造体。

## 【請求項 2】

エチレン-酢酸ビニル共重合体における酢酸ビニル構造単位の割合が 1～50 重量%である請求項 1 記載の積層構造体。

## 【請求項 3】

温度 250℃、剪断速度 180 sec<sup>-1</sup> で測定した脂環式構造含有重合体の溶融粘度が 500～4,000 Pa・s であり、ビニル芳香族系重合体、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル及びポリカーボネートからなる群から選ばれる熱可塑性樹脂の同条件で測定した溶融粘度が 200～3,000 Pa・s であり、かつ同条件で測定したエチレン-酢酸ビニル共重合体の溶融粘度が、該脂環式構造含有重合体の溶融粘度と該熱可塑性樹脂の溶融粘度の中間にある請求項 1 記載の積層構造体。

## 【請求項 4】

A 層-C 層-B 層の 3 層構造又は A 層-C 層-B 層-C 層-A 層の 5 層構造を有する請求項 1 記載の積層構造体。

## 【請求項 5】

共押出法により製膜されてなる請求項 1 又は 4 記載の積層構造体。

## 【請求項 6】

A 層と C 層の間、及び C 層と B 層の間の層間剥離強度が、いずれも 5.3N/25mm 以上である請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の積層構造体。

## 【請求項 7】

請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の積層構造体を一軸延伸してなることを特徴とする位相差フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、積層構造体及び位相差フィルムに関する。さらに詳しくは、本発明は、表面平滑性と外観が良好であり、層間剥離強度が大きく、層間剥離を起こすことなく共延伸などの後加工が可能な積層構造体及び該積層構造体を一軸延伸してなる位相差フィルムに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

液晶ディスプレイ（LCD）は、高画質、薄型、軽量、

低消費電力などの特徴をもち、テレビジョン、パーソナルコンピュータなどのフラットパネルディスプレイとして広く使用されている。カラー液晶ディスプレイには、単純マトリクス方式で構造が簡単な超ねじれネマティック（STN）液晶が用いられるが、超ねじれネマティック液晶に基づく楕円偏光により、液晶ディスプレイの表示の色相が緑色ないし黄赤色を帯びるという問題が生ずる。この問題を解決する手段の一つとして、位相差フィルムを用い、超ねじれネマティック液晶の複屈折による位相差を補償し、楕円偏光を直線偏光に戻す対策が講じられている。

ノルボルネン系樹脂とポリスチレンの積層構造体を一軸延伸すると、光学的な特性の良好な位相差フィルムが得られることが知られている。しかし、ノルボルネン系樹脂とポリスチレンは、層間剥離強度が小さく、積層構造体を一軸延伸すると、簡単に層間剥離を起こしてしまう。また、ノルボルネン系樹脂層とポリスチレン層の間に接着層を設けて層間剥離強度を高めると、これらの積層構造体の表面に細かい皺が発生して、表面平滑性が損なわれてしまう。このために、表面平滑性と外観が良好であり、層間剥離を起こすことなく一軸延伸することが可能な積層構造体が求められていた。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、表面平滑性と外観が良好であり、層間剥離強度が大きく、層間剥離を起こすことなく共延伸などの後加工が可能な積層構造体及び該積層構造体を一軸延伸してなる位相差フィルムを提供することを目的としてなされたものである。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ノルボルネン系樹脂などの脂環式構造含有重合体からなる層（Ａ層）とポリスチレンなどの熱可塑性樹脂からなる層（Ｂ層）との層間に、メルトフローレートの小さい高粘度のエチレン-酢酸ビニル共重合体からなる層（Ｃ層）を設けることにより、表面平滑性の良好な積層構造体を得られ、かつこの積層構造体は層間剥離強度が大きく、層間剥離を起こすことなく一軸延伸し得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

## 【0005】

かくして、本発明によれば、

（１）脂環式構造含有重合体からなる層（Ａ層）とビニル芳香族系重合体、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル及びポリカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも一種の熱可塑性樹脂からなる層（Ｂ層）との層間に、温度 190℃、荷重 21.18N で測定したメルトフローレートが 2g/10 分以下であるエチレン-酢酸ビニル共重合体からなる層（Ｃ層）を有することを

特徴とする積層構造体、

(2) エチレン-酢酸ビニル共重合体における酢酸ビニル構造単位の割合が1~50重量%である(1)記載の積層構造体、

(3) 温度250℃、剪断速度180sec<sup>-1</sup>で測定した脂環式構造含有重合体の熔融粘度が500~4,000Pa・sであり、ビニル芳香族系重合体、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル及びポリカーボネートからなる群から選ばれる熱可塑性樹脂の同条件で測定した熔融粘度が200~3,000Pa・sであり、かつ同条件で測定したエチレン-酢酸ビニル共重合体の熔融粘度が、該脂環式構造含有重合体の熔融粘度と該熱可塑性樹脂の熔融粘度の中間にある(1)記載の積層構造体、

(4) A層-C層-B層の3層構造又はA層-C層-B層-C層-A層の5層構造を有する(1)記載の積層構造体、

(5) 共押出法により製膜されてなる(1)又は(4)記載の積層構造体、

(6) A層とC層の間、及びC層とB層の間の層間剥離強度が、いずれも5.3N/25mm以上である(1)ないし(5)のいずれかに記載の積層構造体、及び、

(7) (1)ないし(6)のいずれかに記載の積層構造体を一軸延伸してなることを特徴とする位相差フィルム、  
が提供される。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の積層構造体は、脂環式構造含有重合体からなる層(A層)とビニル芳香族系重合体、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル及びポリカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも一種の熱可塑性樹脂からなる層(B層)との層間に、温度190℃、荷重21.18Nで測定したメルトフローレートが2g/10分以下であるエチレン-酢酸ビニル共重合体からなる層(C層)を有する。

#### 【0007】

本発明の積層構造体のA層に用いる脂環式構造含有重合体は、重合体の繰り返し単位中に脂環式構造を有するものであり、主鎖中に脂環式構造を有する重合体及び側鎖に脂環式構造を有する重合体のいずれをも用いることができる。脂環式構造としては、例えば、シクロアルカン構造、シクロアルケン構造などを挙げることができる。これらの中で、シクロアルカン構造を有する重合体は、熱安定性が良好であり、好適に用いることができる。脂環式構造を構成する炭素数に特に制限はないが、4~30個であることが好ましく、5~20個であることがより好ましく、6~15個であることがさらに好ましい。

#### 【0008】

脂環式構造含有重合体中の脂環式構造を有する繰り返し

単位の割合に特に制限はないが、50重量%以上であることが好ましく、70重量%以上であることがより好ましく、90重量%以上であることがさらに好ましい。脂環式構造を有する繰り返し単位の割合が50重量%未満であると、積層構造体の耐熱性が低下するおそれがある。

#### 【0009】

本発明に用いる脂環式構造含有重合体に特に制限はなく、例えば、ノルボルネン系重合体、単環の環状オレフィン系重合体、環状共役ジエン系重合体、ビニル脂環式炭化水素重合体、これらの重合体の水素化物などを挙げることができる。これらの中で、ノルボルネン系重合体、ビニル脂環式炭化水素重合体及びこれらの重合体の水素化物は、耐熱性、機械的強度が良好なので、好適に用いることができる。

ノルボルネン系重合体としては、例えば、ノルボルネン系単量体の開環重合体、ノルボルネン系単量体とこれと共重合可能な単量体との開環共重合体、ノルボルネン系単量体の付加重合体、ノルボルネン系単量体とこれと共重合可能な単量体との付加共重合体、これらの重合体の水素化物などを挙げることができる。これらの中で、ノルボルネン系単量体の開環重合体の水素化物は、耐熱性、機械的強度が良好であり、特に好適に用いることができる。

#### 【0010】

ノルボルネン系単量体としては、例えば、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(別名ノルボルネン)、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,7</sup>]デカー-3,8-ジエン(別名ジシクロペンタジエン)、テトラシクロ[7.4.1<sup>10,13</sup>.0<sup>1,9</sup>.0<sup>2,7</sup>]トリデカー-2,4,6,11-テトラエン(別名メタノテラヒドロフルオレン)、テトラシクロ[4.4.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>.0]ドデカー-3-エン(別名テトラシクロドデセン)、これらの環に置換基を有する誘導体などを挙げることができる。置換基としては、例えば、アルキル基、アルキレン基、アルコキシカルボニル基などを挙げることができ、これらの置換基は、1個又は2個以上を有することができる。このような誘導体としては、例えば、具体的には、8-メチル-テトラシクロ[4.4.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>.0]-ドデカー-3-エン、8-エチル-テトラシクロ[4.4.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>.0]-ドデカー-3-エン、8-メチリデン-テトラシクロ[4.4.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>.0]-ドデカー-3-エン、8-エチリデン-テトラシクロ[4.4.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>.0]-ドデカー-3-エン、8-メトキシカルボニル-テトラシクロ[4.4.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>.0]-ドデカー-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ[4.4.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>.0]-ドデカー-3-エンなどが挙げられる。これらのノルボルネン

系単量体は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせ用いることもできる。

#### 【0011】

ノルボルネン系単量体の開環重合体及びノルボルネン系単量体と共重合可能な他の単量体との開環共重合体は、単量体を開環重合触媒の存在下に重合することにより得ることができる。開環重合触媒としては、例えば、ルテニウム、オスミウムなどの金属のハロゲン化物、硝酸塩又はアセチルアセトン化合物と還元剤とからなる触媒、あるいは、チタン、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物又はアセチルアセトン化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒などを挙げることができる。ノルボルネン系単量体と開環共重合可能な他の単量体としては、例えば、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィンなどを挙げることができる。ノルボルネン系単量体の開環重合体の水素化物は、開環重合体の溶液に、ニッケル、パラジウムなどの遷移金属を含む水素化触媒を添加し、炭素-炭素不飽和結合を水素化することにより得ることができる。

#### 【0012】

ノルボルネン系単量体の付加重合体及びノルボルネン系単量体とこれと共重合可能な他の単量体の付加共重合体は、単量体を付加重重合触媒の存在下に重合することにより得ることができる。付加重重合触媒としては、例えば、チタン、ジルコニウム、バナジウムなどの金属の化合物と有機アルミニウム化合物からなる触媒などを挙げることができる。ノルボルネン系単量体と付加共重合可能な他の単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20の $\alpha$ -オレフィン、これらの誘導体、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノー1H-インデンなどのシクロオレフィン、これらの誘導体、1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエンなどを挙げることができる。これらの中で、 $\alpha$ -オレフィンを好適に用いることができ、エチレンを特に好適に用いることができる。

#### 【0013】

上記のノルボルネン系単量体と共重合可能な他の単量体は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせ用いることもできる。ノルボルネン系単量体とこれと共重合可能な他の単量体との共重合体は、共重合体中のノルボルネン系単量体構造の割合が30重量%以上であることが好ましく、50重量%以上であることがより好ましく、70重量%以上であることが

さらに好ましい。

本発明に用いる単環の環状オレフィン系重合体としては、例えば、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの付加重合体を挙げることができる。

本発明に用いる環状共役ジエン系重合体としては、例えば、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエン系単量体を1, 2-付加重合又は1, 4-共役付加重合した重合体及びその水素化物を挙げることができる。

10 本発明に用いるノルボルネン系重合体、単環の環状オレフィン系重合体又は環状共役ジエン系重合体の分子量に特に制限はないが、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより測定したポリイソブレン又はポリスチレン換算の重量平均分子量が、5,000~500,000であることが好ましく、8,000~200,000であることがより好ましく、10,000~100,000であることがさらに好ましい。

#### 【0014】

本発明に用いるビニル脂環式炭化水素重合体に特に制限はなく、例えば、ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキサンなどのビニル脂環式炭化水素系単量体の重合体、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族単量体の重合体の水素化物、上記の単量体と共重合可能な他の単量体とのランダム共重合体、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体、マルチブロック共重合体、傾斜ブロック共重合体の水素化物などを挙げることができる。本発明に用いるビニル脂環式炭化水素重合体の分子量に特に制限はないが、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより測定したポリイソブレン又はポリスチレン換算の重量平均分子量が、10,000~300,000であることが好ましく、15,000~250,000であることがより好ましく、20,000~200,000であることがさらに好ましい。

本発明に用いる脂環式構造含有重合体は、ガラス転移温度が80℃以上であることが好ましく、100~250℃であることがより好ましく、120~200℃であることがさらに好ましい。

#### 【0015】

40 本発明においては、温度250℃、剪断速度180 sec<sup>-1</sup>で測定した脂環式構造含有重合体の熔融粘度が、500~4,000 Pa·sであることが好ましく、1,000~3,000 Pa·sであることがより好ましい。脂環式構造含有重合体の熔融粘度が500 Pa·s未満であっても、4,000 Pa·sを超えても、共押出による積層構造体の製膜が不安定になるおそれがある。

#### 【0016】

50 本発明の積層構造体のB層には、ビニル芳香族系重合体、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル及びポ

リカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも一種の熱可塑性樹脂が用いられる。ビニル芳香族系重合体としては、例えば、ポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリビニルトルエン、ポリビニルナフタレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体などを挙げることができる。本発明に用いるポリオレフィンとしては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ホリプロピレン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどを挙げることができる。本発明に用いるポリアミドとしては、例えば、ナイロン3、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612などを挙げることができる。本発明に用いるポリエステルとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートなどを挙げることができる。本発明に用いるポリカーボネートとしては、例えば、ビスフェノールAポリカーボネート、分岐ビスフェノールAポリカーボネート、o, o, o', o'-テトラメチルビスフェノールAポリカーボネートなどを挙げることができる。

#### 【0017】

本発明においては、温度250℃、剪断速度180 sec<sup>-1</sup>で測定したビニル芳香族系重合体、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル及びポリカーボネートからなる群から選ばれる熱可塑性樹脂の熔融粘度が、200~3,000 Pa·sであることが好ましく、300~2,000 Pa·sであることがより好ましい。熱可塑性樹脂の熔融粘度が200 Pa·s未満であっても、3,000 Pa·sを超えても、共押出による積層構造体の製膜が不安定になるおそれがある。

#### 【0018】

本発明の積層構造体のC層には、温度190℃、荷重21.18Nで測定したメルトフローレート(MFR)が2g/10分以下であるエチレン-酢酸ビニル共重合体を用いられる。

#### 【0019】

本発明において、エチレン-酢酸ビニル共重合体の温度190℃、荷重21.18Nで測定したメルトフローレートが2g/10分を超えると、積層構造体の表面に皺が発生して表面性が不良となり、光学特性が損なわれるおそれがある。温度190℃、荷重21.18Nでのメルトフローレートは、JIS K-7210に従って測定することができる。

#### 【0020】

本発明においては、エチレン-酢酸ビニル共重合体における酢酸ビニル構造単位の割合が、1~50重量%であることが好ましく、10~30重量%であることがより好ましい。エチレン-酢酸ビニル共重合体における酢酸ビニル構造単位の割合が1重量%未満であると、各層間

の接着強度が低下するおそれがある。エチレン-酢酸ビニル共重合体における酢酸ビニル構造単位の割合が50重量%を超えると、接着層の強度が低下して皺が発生するおそれがある。

#### 【0021】

本発明においては、エチレン-酢酸ビニル共重合体として、エチレンと酢酸ビニルに、本発明の効果を損なわない範囲でさらに他の共重合可能な単量体を共重合した三元以上の共重合体を用いることもできる。

共重合可能な単量体として、プロピレン、ブテンなどのエチレン以外の $\alpha$ -オレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン；1,4-ヘキサジェン、4-メチル-1,4-ヘキサジェン、5-メチル-1,4-ヘキサジェン、1,7-オクタジェンなどの非共役ジエン；アクリロニトリル、メタクリロニトリル $\alpha$ -クロロアクリロニトリルなどのニトリル化合物；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのビニル芳香族系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどの(メタ)アクリル酸エステル類；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和脂肪酸単量体；などが挙げられる。

#### 【0022】

本発明においては、エチレン-酢酸ビニル共重合体として、これを酸化、ケン化、塩素化、クロルスルホン化などの変性を行って変性物を用いることもできる。本発明において、エチレン-酢酸ビニル共重合体の変性を行うと、積層構造体成形時のハンドリング性や接着力の耐熱劣化性を向上させることができる。

#### 【0023】

本発明においては、温度250℃、剪断速度180 sec<sup>-1</sup>で測定したエチレン-酢酸ビニル共重合体の熔融粘度が、脂環式構造含有重合体の熔融粘度とビニル芳香族系重合体、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル及びポリカーボネートからなる群から選ばれる熱可塑性樹脂の熔融粘度との中間にあることが好ましい。エチレン-酢酸ビニル共重合体の熔融粘度が、両者の熔融粘度の中間を外れて低粘度又は高粘度になると、共押出による積層構造体の製膜が不安定になるおそれがある。

#### 【0024】

本発明に用いるエチレン-酢酸ビニル共重合体を得る方法としては、エチレン、酢酸ビニル及び／又は他の共重合可能な単量体を原料単量体として用いる重合であれば特に限定されないが、通常は、反応温度150~350℃、反応圧力0.1~300MPaの条件下、有機過酸化化物等のラジカル発生触媒を用いてエチレン、酢酸ビニル及び／又は他の共重合可能な単量体とを重合させる方

法が用いられる。

#### 【0025】

本発明において、脂環式構造含有重合体；ビニル芳香族系重合体、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル及びポリカーボネートから選ばれる熱可塑性樹脂及びエチレン-酢酸ビニル共重合体の熔融粘度は、キャピラリーレオメーター〔（株）東洋精機製作所、キャピログラフ〕を用いて測定することができる。

#### 【0026】

本発明の積層構造体においては、脂環式構造含有重合体からなる層（A層）とビニル芳香族系重合体、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル及びポリカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも一種の熱可塑性樹脂からなる層（B層）との層間に、温度190℃、荷重21.18Nで測定したメルトフローレートが1g/10分以下であるエチレン-酢酸ビニル共重合体なる層（C層）が、A層-C層-B層の3層構造又はA層-C層-B層-C層-A層の5層構造を形成されていることが好ましい。A層-C層-B層の3層構造又はA層-C層-B層-C層-A層の5層構造を有する積層構造体を一軸延伸することにより、超ねじれネマティック液晶の複屈折による位相差を補償し、楕円偏光を直線偏光に戻すことができる光学特性を有する位相差フィルムを得ることができる。

#### 【0027】

本発明の積層構造体の製造方法に特に制限はなく、例えば、A層とB層を別々に製膜し、C層をドライラミネーションにより積層し、積層構造体を得ることができ、あるいは、共押出により製膜して積層構造体を得ることができる。これらの方法の中で、共押出による製膜は、層間剥離強度が大きい積層構造体が得られ、経済的に積層構造体を製造することができるので、好適に実施することができる。共押出においては、複数の押出機を用いて、A層、B層及びC層を多層ダイから押し出すことにより製膜することができる。

#### 【0028】

本発明の積層構造体は、A層とC層の間、及びC層とB層の間の層間剥離強度が5.3N/25mm以上であることが好ましく、6.8N/25mm以上であることが好ましい。A層とC層の間、及びC層とB層の間の層間剥離強度が5.3N/25mm未満であると、積層構造体の一軸延伸の際に剥離を生ずるおそれがある。

#### 【0029】

本発明の積層構造体の厚みは、得られる積層構造体の使用目的などに応じて適宜決定することができる。積層構造体の厚みは、安定した延伸処理による均質な延伸フィルムが得られる観点から、好ましくは10～500μm、より好ましくは30～400μmである。

#### 【0030】

本発明の位相差フィルムは、本発明の積層構造体を一軸

延伸して得られる位相差フィルムである。本発明の積層構造体は、層間剥離強度が大きく、表面性が良好なので、一軸延伸しても層間剥離を起こすことがなく、表面平滑性に優れた位相差フィルムを得ることができる。積層構造体を一軸延伸する方法に特に制限はなく、例えば、ロール間の周速の差を利用して縦方向に一軸延伸することができ、あるいは、テンターを用いて横方向に一軸延伸することもできる。これらの中で、縦方向の一軸延伸が好適である。一軸延伸の延伸倍率に特に制限はないが、1.1～3倍であることが好ましく、1.2～2.2倍であることがより好ましい。本発明の位相差フィルムを用いることにより、超ねじれネマティック（STN）液晶ディスプレイにおける液晶セルの複屈折に起因する着色現象をなくし、視野角と高コントラスト域の広い液晶ディスプレイを得ることができる。

#### 【0031】

##### 【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例において、B層およびC層の材料として下記の重合体及び樹脂を用いた。ただし、メルトフローレート（以下、「MFR」と記す）は、温度190℃、荷重21.18Nで測定した値である。熔融粘度は、特にことわりのない限り、温度250℃、剪断速度180sec<sup>-1</sup>で測定した値である。

B層：

B-1：ポリスチレン、ノヴァ・ケミカル社製、商品名「Daylark D332」、熔融粘度440Pa・s。

B-2：ポリプロピレン、日本ポリオレフィン社製、商品名「SG510」、熔融粘度480Pa・s。

B-3：ナイロン12、アトケム社製、商品名「リルサン AESNOTL」、熔融粘度700～1,000Pa・s。

B-4：ポリエチレンテレフタレート、三菱レイヨン社製、商品名「ダイヤナイト PA-500」、熔融粘度1,450Pa・s。

#### 【0032】

C層：

C-1：エチレン-酢酸ビニル共重合体、三井・デュポンポリケミカル社製、商品名「EV280」、酢酸ビニル構造単位28重量%、MFR1.3g/10分、熔融粘度530Pa・s。

C-2：変性したエチレン-酢酸ビニル共重合体、三菱化学社製、商品名「モディックAP A543」、MFR1.5g/10分、熔融粘度は800Pa・s。

C-3：エチレン-酢酸ビニル共重合体、東ソー社製、ウルトラセン710、酢酸ビニル構造単位28重量%、MFR18g/10分、熔融粘度80Pa・s（測定温

## 11

度250℃、剪断速度600sec<sup>-1</sup>。

C-4:線状低密度ポリエチレン、三井化学社製、エボリュースP2520、MFR2g/10分、熔融粘度750Pa・s。

## 【0033】

また、実施例及び比較例において、評価は下記の方法により行った。

## (1) 層間剥離強度

JIS K-6854-2に準じて、引張速度100mm/minで180度剥離試験を行った。

## (2) 表面性

積層構造体の表面の状態を観察し、下記の基準に従って判定した。

○:表面に皺や白化がなく、良好である。

△:部分的に細かい皺又は白化が認められる。

×:全面に大小の皺又は凹凸がある。

## 【0034】

## (製造例1) 脂環式構造含有重合体の製造

脱水したシクロヘキサン500部に、窒素雰囲気下、1-ヘキセン0.82部、ジブチルエーテル0.15部、トリイソブチルアルミニウム0.30部を室温で反応器に入れ混合した後、45℃に保ちながら、トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカー-3, 7-ジエン(ジシクロペンタジエン、以下「DCP」と略記する。)80部、7, 8-ベンゾトリシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]デカー-3-エン(メタノテトラヒドロフルオレン、以下、「MTF」と略記する。)50部、およびテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカー-3-エン(テトラシクロドデセン、以下、「TCD」と略記する。)70部からなるノルボルネン系単量体混合物と、六塩化タングステン(0.7%トルエン溶液)40部とを、2時間かけて連続的に添加して重合した。重合溶液にブチルグリシジルエーテル1.06部とイソプロピルアルコール0.52部を加えて重合触媒を不活性化し、重合反応を停止させた。

## 【0035】

次に、得られた開環重合体を含有する反応溶液100部に対して、シクロヘキサン270部を加え、さらに水素化触媒としてニッケル-アルミナ触媒(日揮化学社製)5部を加え、水素により5MPaに加圧して攪拌しながら温度200℃まで加温した後、4時間反応させ、DCP/MTF/TCD開環共重合体水素化物ポリマーを20%含有する反応溶液を得た。

## 【0036】

得られた脂環式構造含有重合体中の各ノルボルネン系単量体の共重合比率を、重合後の溶液中の残留ノルボルネン類の組成(ガスクロマトグラフィー法による)から計算したところ、DCP/MTF/TCD=40/25/35でほぼ仕込み組成に等しかった。この脂環式構造含有重合体の重量平均分子量(Mw)は35,000であ

## 12

り、分子量分布は2.1、分子量2,000以下の樹脂成分の含有量は0.9重量%であった。また、水素添加率は99.9%、Tgは134℃、熔融粘度は1520Pa・sであった。

## 【0037】

ろ過により水素化触媒を除去した後、酸化防止剤(商品名:イルガノックス1010、チバスペシャリティ・ケミカルズ社製)を、得られた溶液に添加して溶解させた(酸化防止剤の添加量は、重合体100部あたり0.1部)。

## 【0038】

次いで、円筒型濃縮乾燥器(日立製作所社製)を用いて、温度270℃、圧力1kPa以下で、溶液から、溶媒であるシクロヘキサンおよびその他の揮発性成分を除去することにより、脂環式構造含有重合体(ノルボルネン系開環共重合体水素化物)を得た。

## 【0039】

## (実施例1)

A層として製造例1で得られた脂環式構造含有重合体、B層としてポリスチレン(B-1)、及びC層としてMFRが1.3g/10分であるエチレン-酢酸ビニル共重合体(C-1)からなるC層を有する、A層(50μm)-C層(10μm)-B層(50μm)-C層(10μm)-A層(50μm)の3種5層構造の積層構造体を押出成形により製造した。各層の押出条件及び積層構造体の引取条件を、表1に示す。

## 【0040】

## 【表1】



	押出機	成形温度(°C)				引取ロー ル温度 (°C)	引取速度 (m/分)
		種類	回転数 (rpm)	シリンダ	アダプタ	フィード ブロック	250mm Tダイ
A層	20mm単軸	50	240	240	240	245	255
B層	20mm単軸	20	230	230	230	245	255
C層	20mm単軸	10	200	200	200	245	255

## 【0041】

得られた積層構造体の表面性は、皺や白化がなく良好であった。層間剥離強度は、9.8N/25mm以上であ

った。結果を表2に示す。

## 【0042】

(実施例2)

B層を形成する樹脂として、ポリスチレンのかわりに、ポリプロピレン(B-2)を用いた他は、実施例1と同様にして、積層構造体を製造し、評価をおこなった。結果を表2に示す。

## 【0043】

(実施例3)

- 10 B層を形成する樹脂として、ポリスチレンのかわりに、ナイロン12(B-3)を用いた他は、実施例1と同様にして、積層構造体を製造し、評価をおこなった。結果を表2に示す。

## 【0044】

(実施例4)

B層を形成する樹脂として、ポリスチレンのかわりに、ポリエチレンテレフタレート(B-4)を用いた他は、実施例1と同様にして、積層構造体を製造し、評価をおこなった。結果を表2に示す。

- 20 【0045】

(実施例5~8)

C層にMFRが1.5g/10分である変性したエチレン-酢酸ビニル共重合体(C-2)を用いた他は、実施例1~4と同様にして、積層構造体を製造し、評価を行った。結果を表2に示す。

## 【0046】

(比較例1~4)

- 30 C層にMFRが18g/10分であるエチレン-酢酸ビニル共重合体(C-3)を用いた他は、実施例1~4と同様にして、積層構造体を製造し、評価を行った。結果を表2に示す。

## 【0047】

(比較例5~8)

C層にMFRが2g/10分である線状低密度ポリエチレン(C-4)を用いた他は、実施例1~4と同様にして、積層構造体を製造し、評価を行った。結果を表2に示す。

## 【0048】

(比較例9~12)

- 40 C層のないA層(50μm)-B層(50μm)-A層(50μm)の2種3層構造の積層構造体を、実施例1と同様にして製造し、評価を行った。結果を表2に示す。

## 【0049】

【表2】

	A層	B層	C層	層間剝離強度 (N/25mm)	表面性
実施例1	脂環式構造含有 重合体	ポリスチレン	エチレン-酢酸ビニル共 重合体(MFR=1.3g/10 分)	9.8以上	○
実施例2		ポリプロピレン		9.8以上	○
実施例3		ナイロン12		2.5	△
実施例4		ポリエチレンテレフタレート		4.5	△
実施例5		ポリスチレン	変性したエチレン-酢酸 ビニル共重合体(MFR=1.5g/10分)	5.3	○
実施例6		ポリプロピレン		7.5	○
実施例7		ナイロン12		2.3	△
実施例8		ポリエチレンテレフタレート		5.2	△
比較例1		ポリスチレン	エチレン-酢酸ビニル共 重合体(MFR=18g/10 分)	8.8	×
比較例2		ポリプロピレン		8.8	×
比較例3		ナイロン12		1.2	△
比較例4		ポリエチレンテレフタレート		5.5	×
比較例5	なし	ポリスチレン	線状低密度ポリエチレン (MFR=2g/10分)	0.04	○
比較例6		ポリプロピレン		1.5	○
比較例7		ナイロン12		0.04	○
比較例8		ポリエチレンテレフタレート		0.04	○
比較例9		ポリスチレン	なし	0	○
比較例10		ポリプロピレン		0.09	○
比較例11		ナイロン12		0	○
比較例12		ポリエチレンテレフタレート		0.09	○

## 【0050】

表2に見られるように、A層に脂環式構造含有重合体、B層にポリスチレン、ポリプロピレン、ナイロン12、又はポリエチレンテレフタレート、C層にMFRが1.3g/10分のエチレン-酢酸ビニル共重合体や1.5g/10分の変性したエチレン-酢酸ビニル共重合体を用いた実施例1～8の積層構造体は、層間剝離強度が大きく、表面性もほぼ良好である。

これに対して、C層がエチレン-酢酸ビニル共重合体であっても、MFRが2g/10分を超えると表面性が不良である。C層に線状低密度ポリエチレンを用いると、層間剝離強度が小さい。C層のないA層-B層-A層の2種3層構造の積層構造体は、表面性は良好であるが、層間剝離強度が極めて小さい。

## 【0051】

50 【発明の効果】

17

本発明の積層構造体は、表面平滑性と外観が良好であり、層間剥離強度が大きく、層間剥離を起こすことなく共延伸などの後加工が可能である。本発明の位相差フィ

18

ルムは、多層構造を有するが層間剥離を起こすことがなく、良好な光学特性を有している。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AK02A AK02D AK03B AK08 AK11B AK41B AK45B AK46B AK68C AK68E  
AL01 BA03 BA05 BA06 BA07 EH20 EJ37 GB41 JA04A JA04D  
JA06C JA06E JK06 JK14 YY00C YY00E